(19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2005 年6 月16 日 (16.06.2005)

PCT

日本語

(10) 国際公開番号 WO 2005/054911 A1

(51) 国際特許分類⁷: **G02B 5/30**, C08F 8/04, C08J 5/18, B32B 7/02 // (C08L 45/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015464

(22) 国際出願日: 2003年12月3日(03.12.2003)

(25) 国際出願の言語:

(26) 国際公開の言語: 日本語

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区 築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣野 達也 (HI-RONO,Tatsuya) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都 中央区 築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 関口正之 (SEKIGUCHI,Masayuki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都 中央区 築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 白井 重隆 (SHIRAI,Shigetaka); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 8 番5号 平吉ビル3階 Tokyo (IP)

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WAVE PLATE

(54) 発明の名称: 波長板

(57) Abstract: A wave plate made of a material containing a cyclic olefin resin and composed of a combination of phase films imparting specific phase differences. The wave plate (phase plate) has the same polarization characteristic with respect to monochromatic colors of different wavelengths and can be used as a wave plate for optical information recording/reproduction.

(57) 要約: 環状オレフィン系樹脂を含む材料からなり、特定の位相差を与える位相差フィルムを複数枚組み合わせることにより得られる波長板。得られる波長板(位相差板)は、波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性有し、光学情報記録・再生装置用波長板として使用可能である。



WO 2005/054911 PCT/JP2003/015464

1

明細書

波長板

5 技術分野

本発明は、光学情報記録・再生装置などに使用可能な、透過 光に位相差を与える樹脂フィルム(本発明では「位相差フィルム」という。)を複数枚組み合わせた波長板であって、波長の 異なる単色光に対して1/4波長板(円偏光板)としての機能 を有する波長板に関する。また、本発明は、光学情報記録・再 生装置などに使用可能な、複数枚の位相差フィルムを組み合わ せた波長板であって、波長の異なる単色光に対して1/2波長 板の機能を有する波長板に関する。

15 背景技術

10

レーザー光(単色光)を利用した光ディスク装置は、非接触、単位体積あたりの情報量の多さ、高速アクセス性あるいは低コストなどから近年大きく伸長している光学情報記録・再生装置であり、これらの特徴を生かし、各種の記録媒体が開発されている。例えば、あらかじめ記録された情報を音や画像あるいはコンピュータ用プログラムなどとして再生するコンパクトディスク(CD)、レーザーディスク(LD)、CD-ROM、DVD-ROMなど、レーザーによって情報を1回だけ書き込め係る情報を再生できるCD-RやDVD-R、情報の記録再生が繰り返しできる光磁気ディスク(MO)やDVD-RAM、DVD-RWなどが開発されている。

このような光学情報記録・再生装置での情報の記録および/または再生を行うための光学系装置としては、レーザー光源から光検出器にいたる光路の途中位置に偏光ビームスプリッター(PBS)および1/4波長板(QWP)が配置された光ピックアップ装置が知られている。

ここで、1/4波長板とは、波長 λ の直交する2つの偏光成分の間に $\lambda/4$ の光路差(したがって、 $\pi/2$ の位相差)を与えるものである。

上記光ピックアップ装置においては、レーザー光源から直線 偏光 (S波) が照射され、PBSを通り、1/4波長板を通ることで直線偏光が円偏光となり、集光レンズにより光学記録媒体に照射される。光学記録媒体から反射された戻り光は、再び同じ経路をたどり、1/4波長板を通ることで円偏光が90度方位を変換されて直線偏光 (P波)となり、PBSを通過し、光検出器に導かれるように構成されている。

また、書き換え型光磁気ディスク装置として、レーザー光源からの照射光が、偏光子、PBSを通り光磁気ディスクに照射され、光磁気ディスクで反射された戻り光が、再びPBSを通り、光検出器にいたる光路の途中位置に1/2波長板が配置されたものも知られている。

ここで、1/2 波長板とは、特定波長の直交する2つの偏光成分の間に $\lambda/2$ の光路差(したがって、 π の位相差)を与えるものである。

このような波長板としては、複屈折性を備える雲母、石英、 25 水晶、方解石、LiNb〇。、LiTa〇。などの単結晶から 形成される波長板、ガラス基板などの下地基板に対して斜め方

20

WO 2005/054911 PCT/JP2003/015464

3

向から無機材料を蒸着することにより得られる下地基板の表面に複屈折膜を有する波長板、複屈折性を有するLB(Langmuir-Blodget)膜を有する波長板など無機系のものが従来使用されている。

5 また、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルブチラール (PVB)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレン (PP)、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アクリル樹脂などの透明樹脂フィルムに延伸などの加工を施して得られる位相差フィルムを、平坦性、定形性維持のためガラス基板に接着したり、2枚のガラス基板で挾持した波長板も使用されている。

ところで、最近、高密度の情報記録媒体としてDVDが急速に普及しつつあり、一方、既に市場にはCD、CD-ROM、CD-Rといった再生専用光ディスクが広く普及していることから、これら多種の光ディスクに対する記録および再生機能が強く要求されており、また、装置の応用分野の拡大に伴い光ディスク装置の小型化、低価格化が求められていることから、複数の読み書き用のレーザーに対応するための広帯域波長板(位相差板)の使用が提案されている(特開2001-101700号公報、特開2001-208913号公報)。

しかしながら、これらの波長板は、1/4波長板としての機能については実用に適するレベルではあるが、1/2波長板としての機能は不十分であり実用に適さないという問題がある。

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、波 25 長の異なる単色光に対して1/4波長板としての機能を有する 波長板、および1/2波長板としての機能を有する波長板を提

20

供するものである。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記式(1)により定義された波長入(nm)の光に対して(1+X)入の位相差を与える位相差フィルム(A)を必須として使用し、これに(1/4+Y/2)入の位相差を与える位相差フィルム(B)もしくは(1/2+Z)入の位相差を与える位相差フィルム(C)をそれらの光軸(進相軸もしくは遅相軸)が位相差フィルム(A)の光軸と交差するように積層することにより[X、YおよびZはそれぞれ独立に0または1以上の整数である]、波長の異なる単色光に対して、1/4波長板もしくは1/2波長板として有効であることを見出し本発明の完成に至った。

15 $[(\lambda_s + \lambda_L) / 2] - 200 \le \lambda \le [(\lambda_s + \lambda_L) / 2]$ + 200式(1)

λs:最も短波長側の単色光の波長 (nm)

λ,:最も長波長側の単色光の波長 (nm)

また、位相差フィルムとして、環状オレフィン系樹脂を含む 20 材料から得られる透明樹脂フィルムを使用することで、耐熱性 や位相差の安定性等に特に優れた波長板(位相差板)を得られ ることを見出し本発明の完成に至った。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明について、以下に詳細に説明する。

本発明において、波長板に使用する位相差フィルムは、特に

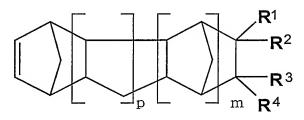
限定されるものではなく、上記公知のものが使用できる。しか しながら、環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる透明樹脂 フィルムを延伸して得られる位相差フィルムを用いることが、 得られる波長板が、耐熱性や位相差の安定性の面で特に優れた ものとなるので好ましい。

ここで、環状オレフィン系樹脂としては、次のような(共) 重合体が挙げられる。

- ①下記一般式(1)で表される特定単量体の開環重合体。
- ②下記一般式(1)で表される特定単量体と共重合性単量体 10 との開環共重合体。
 - ③上記①または②の開環(共)重合体の水素添加(共)重合体。
 - ④上記①または②の開環(共)重合体をフリーデルクラフト 反応により環化したのち、水素添加した(共)重合体。
- 15 ⑤下記一般式(1)で表される特定単量体と不飽和二重結合 含有化合物との飽和共重合体。
 - ⑥下記一般式(1)で表される特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重合体およびその水素添加(共)重合体。

一般式(1)

20



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭

素数 $1 \sim 30$ の炭化水素基、またはその他の 1 価の有機基であり、それぞれ同一または異なっていてもよい。 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成しても良く、 R^1 または R^2 と R^3 または R^4 とは互いに結合して、単環また は 多環構造を形成してもよい。 m は 0 または正の整数であり、 p は 0 または正の整数である。 1

<特定単量体>

上記特定単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

- 10 ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、
 - 5-メチルビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、
 - 5-エチルビシクロ「2.2.1] ヘプト-2-エン、
 - 5-エチリデンビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、
 - 5-フェニルビシクロ[2.2.1] ヘプトー2-エン、
- 15 5 メトキシカルボニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、
 - 5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、
- 5 フェノキシカルボニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2 20 - エン、
 - 5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、
 - 5-シアノビシクロ「2.2.1] ヘプトー2-エン、
 - 5-フルオロビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、
- 25 5-フルオロメチルビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、
 - 5-トリフルオロメチルビシクロ「2.2.1] ヘプト-2-

エン、

15

- 5-ペンタフルオロエチルビシクロ[2.2.1] ヘプト-2 ーエン、
- 5.5-ジフルオロビシクロ「2.2.1] ヘプトー2ーエン、
- 5, 6-ジフルオロビシクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、 5
 - 5、5-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ「2.2.1] ヘプトー2ーエン、
 - 5. 6 ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ「2. 2. 1] ヘプトー2ーエン、
- 5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ「2.2.1] 10 ヘプトー2ーエン、
 - 5, 5, 6-トリフルオロビシクロ[2.2.1] ヘプト-2 ーエン、
- 5, 5, 6-トリス (フルオロメチル) ビシクロ [2.2.1] ヘプトー2ーエン、
- 5, 5, 6, 6 テトラフルオロビシクロ[2.2.1] ヘプ トー2ーエン、
 - 5, 5, 6, 6-テトラキス(トリフルオロメチル)ビシクロ 「2. 2. 11 ヘプト-2-エン、
- 5, 5-ジフルオロー6, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビ 20 シクロ[2.2.1] ヘプトー2ーエン、
 - 5, 6-ジフルオロー5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビ シクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、
- 5, 5, 6-トリフルオロー5-トリフルオロメチルビシクロ
- [2.2.1] ヘプトー2ーエン、 25
 - 5-フルオロー5-ペンタフルオロエチルー6,6-ビス(ト

リフルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプトー2ーエン、 [5,6-3] フルオロー[5-4] クラフルオロー[5-4] [5-

- 5 5 クロロー 5 , 6 , 6 トリフルオロビシクロ [2 . 2 . 1]
 ヘプトー 2 エン、
 - 5, 6 ジクロロー 5, 6 ビス (トリフルオロメチル) ビシ クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 - 5, 5, 6-トリフルオロー6-トリフルオロメトキシビシク
- 10 ロ[2.2.1] ヘプトー2ーエン、
 - 5, 5, 6-トリフルオロー6-ヘプタフルオロプロポキシビ シクロ[2.2.1] ヘプト-2-エン、
 - トリシクロ $[5.2.1.0^{2.6}]$ 8 デセン、
 - トリシクロ $[4.4.0.1^{2.5}]$ 3 ウンデセン、
- 15 \mathcal{F} \mathcal{F}
 - 8 -エチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] 3 -ドデセン、
- - 8 フェニルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ 3 ドデセン、
 - 8 メトキシカルボニルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2.5}]$
- 25 $1^{7,10}$] -3-i \overline{y} \overline{v} \overline{v} \overline{v} \overline{v} \overline{v}
 - 8 -エトキシカルボニルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}]$

WO 2005/054911

- $1^{7,10}$] -3-k \vec{y} t)
- 8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1
- 8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1
- 5 ^{2, 5}. 1^{7, 10}] 3 ドデヤン、
 - 8-n- ブトキシカルボニルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2}]$
 - $5. 1^{7,10} 3 1 = 1 = 1$
 - 8 フェノキシカルボニルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2.5}]$
 - $1^{7,10}$] -3 1
- 10 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.
 - $0.1^{2,5}.1^{7,10}] 3 \tilde{F}$
 - 8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.
 - $0.1^{2,5}.1^{7,10}$] -3 1 -
 - 8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4]
- 15 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3 -1 -1
 - 8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.
 - $4.0.1^{2,5}.1^{7,10}$] -3-F $\overline{}$
 - 8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.
 - $4. \ 0. \ 1^{2, 5}. \ 1^{7, 10} \ -3 \dot{r} \dot{\tau} \dot{\tau} \dot{\tau} \dot{\tau} \dot{\tau} \dot{\tau}$
- 20 8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4.4.
 - $0.1^{2,5}.1^{7,10}] 3 \tilde{F}$
 - 8 フルオロテトラシクロ「4.4.0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -
 - 3-ドデセン、
 - 8 フルオロメチルテトラシクロ [4.4.0. $1^{2,5}$. $1^{7,6}$
- $25 \quad {}^{10}] 3$ i F = 7
 - 8 ジフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1]

- ^{7,10}] 3 ドデセン、
- 8 トリフルオロメチルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}]$
- $1^{7,10}$] -3-F \overline{r} \overline{r}
- 8 -ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4.4.0.1 2,5 .
- $5 \quad 1^{7,10}] 3 F = 7$
 - 8, 8 ジフルオロテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,}]$
 - ¹⁰] 3 ドデセン、
 - 8, 9 -ジフルオロテトラシクロ [4.4.0.1 2,5 .1 7,
 - ¹⁰] 3 ドデセン、
- 10 8,8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.
 - $0.1^{2,5}.1^{7,10}] 3 1$
 - 8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.
 - $0.1^{2,5}.1^{7,10} 3 k = 2 \times 10^{-10}$
 - 8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.
- 15 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3 1 7
 - 8, 8, 9 トリフルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.
 - $1^{7,10}$] -3-i $\overline{}$
 - 8, 8, 9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ「4.
 - $4. \ 0. \ 1^{2, 5}. \ 1^{7, 10} \ -3 \dot{r} = \dot{r} = \dot{r}$
- 20 8, 8, 9, 9ーテトラフルオロテトラシクロ[4.4.0.
 - $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] -3 1 -
 - 8, 8, 9, 9ーテトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ「 $4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}$] -3ードデセン、
 - 8. 8-ジフルオロ-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テ
- - 8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テ

トラシクロ $[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]$ -3 - ドデセン、 [8, 8, 9] - トリフルオロ- 9 - トリフルオロメチルテトラシ

クロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3 -$ ドデセン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラ

5 $900[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3 - 10$

8, 8, 9 - hup + hup - hup - hup + hup + hup - hup + hup - hup + hup +

 10^{10}] -3 - 1010

8, $9-\Im 7 \nu + 10-8-\sqrt{7}97\nu + 10-180-702\nu - 9-\nu + 10-180-702\nu - 10-180-7$

8-クロロ-8,9,9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.

15 0. $1^{2, 5}$. $1^{7, 10}$] -3 -1 -1

8, 9-ジクロロ-8, $9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ <math>[4.4.0.1^{2.5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、$

8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ $[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]$ - 3-ドデセン、

20 8 - メチル - 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0] - 3 - ドデセン、

などを挙げることができる。

これらは、1種単独で、または2種以上を併用することがで 25 きる。

特定単量体のうち好ましいのは、上記一般式(1)中、R¹

WO 2005/054911 PCT/JP2003/015464

12

および R^3 が水素原子または炭素数 $1\sim 100$ 炭化水素基、さらに好ましくは水素原子または炭素数 $1\sim 40$ 炭化水素基、特に好ましくは水素原子または炭素数 $1\sim 20$ 炭化水素基であり、 R^2 および R^4 が水素原子または一価の有機基であって、 R^2 および R^4 の少なくとも一つは水素原子および炭化水素基以外の極性を有する極性基を示であり、mは $0\sim 30$ 整数、pは $0\sim 30$ 整数であり、より好ましくは $m+p=0\sim 4$ 、さらに好ましくは $0\sim 2$ 、特に好ましくはm=1、p=0であるものである。

5

10 上記特定単量体の極性基としては、ハロゲン、カルボキシル基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基、アシル基、シリル基、アルコキシシリル基、アリロキシシリル基などが挙げられる。これらの中では、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基が好ましく、特にアルコキシカルボニル基が好ましい。

また、これら極性基は、炭素数 $1\sim10$ のアルキレン基、あるいは酸素原子、窒素原子、イオウ原子を含む連結基を介して結合していてもよい。

20 特定単量体のうち、特に、R²およびR⁴の少なくとも一つが式-(CH₂)_nCOORで表される極性基である単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂が高いガラス転移温度と低い吸湿性、各種材料との優れた密着性を有するものとなる点で好ましい。上記の特定の極性基にかかる式において、Rは、通常、炭素原子数1~12、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2の炭化水素基であり、アルキル基であることが特に好ましい。

また、nは、通常、0~5であるが、nの値が小さいものほど、得られる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である特定単量体は、その合成が容易である点で、また、得られる環状オレフィン系樹脂がガラス転移温度の高いものとなる点で好ましい。

5

25

さらに、特定単量体は、上記一般式(1)において R^1 または R^2 の少なくとも1つがアルキル基であることが好ましく、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、さらに好ましくは $1\sim 2$ のアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特にこのアルキル 基が上記の式-(CH_2) $_n$ COORで表される特定の極性基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが好ましい。また、一般式(1)においてp=0、m=1である特定単量体は、ガラス転移温度の高い環状オレフィン系樹脂が得られる点で好ましい。

15 これらのうち、得られる開環重合体の耐熱性の面と、本発明の波長板として使用する時の複数枚貼り合わせる際の貼り合わせ前後における位相差の変化ならびに長期に使用した場合の熱および湿度による位相差値や収差などへの影響を極力抑えられる点から、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1²,5.17,10]-3-ドデセンが好ましい。
〈共重合性単量体〉

共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。シクロオレフィンの炭素数としては、4~20が好ましく、さらに好ましいのは5~12である。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができ

る。

特定単量体/共重合性単量体の好ましい使用範囲は、重量比で $100/0\sim50/50$ であり、さらに好ましくは $100/0\sim60/40$ である。

5 <開環重合触媒>

本発明において、①特定単量体の開環重合体、および②特定 単量体と共重合性単量体との開環共重合体を得るための開環重 合反応は、メタセシス触媒の存在下に行われる。

このメタセシス触媒は、(a) W、MoおよびReの化合物 から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表I A族元素(例えば、Li、Na、Kなど)、IIA族元素(例えば、Mg、Caなど)、IIB族元素(例えば、Zn、Cd、Hgなど)、IIIA族元素(例えば、B、A1など)、IV A族元素(例えば、Si、Sn、Pbなど)、あるいはIVB 15 族元素(例えば、Ti、Zrなど)の化合物であって、少なくとも1つの該元素-炭素結合あるいは該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。また、この場合に触媒の活性を高めるために、後述の(c) 添加剤が添加されたものであってもよい。

- (a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、WC1₆、MoC1₅、ReOC1₃などの特開平1-132626号公報第8頁左下欄第6行~第8頁右上欄第17行に記載の化合物を挙げることができる。
- (b)成分の具体例としては、 $n-C_4H_9L_i$ 、(C_2H_5) $_3A_1$ 、(C_2H_5) $_2A_1C_1$ 、(C_2H_5) $_{1.5}A_1C_{1.5}$ 、(C_2H_5) $_1$ $_5$ A_1C_1 $_2$ 、メチルアルモキサン、 L_1H などの特

開平1-132626号公報第8頁右上欄第18行~第8頁右 下欄第3行に記載の化合物を挙げることができる。

添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平1-132626号公報第8頁右下欄第16行~第9頁左上欄第17行に示される化合物を使用することができる。

メタセシス触媒の使用量としては、上記(a)成分と特定単量体とのモル比で「(a)成分:特定単量体」が、通常、1: 10 500~1:50,000となる範囲、好ましくは1:1,0 00~1:10,000となる範囲とされる。

- (a) 成分と(b) 成分との割合は、金属原子比で(a): (b) が $1:1\sim1:50$ 、好ましくは $1:2\sim1:30$ の範囲とされる。
- (a)成分と(c)成分との割合は、モル比で(c):(a)が0.005:1~15:1、好ましくは0.05:1~7:1の範囲とされる。

<重合反応用溶媒>

開環重合反応において用いられる溶媒(分子量調節剤溶液を 20 構成する溶媒、特定単量体および/またはメタセシス触媒の溶 媒)としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタ ン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シク ロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどの シクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベ ンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブロモ ヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジ ブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどの、ハロゲン化アルカン、ハロゲン化アリールなどの化合物、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i s o - ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

溶媒の使用量としては、「溶媒:特定単量体(重量比)」が、 10 通常、1:1~10:1となる量とされ、好ましくは1:1~ 5:1となる量とされる。

<分子量調節剤>

15

20

得られる開環(共)重合体の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節する。

ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ペンテン、1-ペキセン、1-ペプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの $\alpha-$ オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ペキセンが特に好ましい。

これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される特 25 定単量体1モルに対して0.005~0.6モル、好ましくは 0.02~0.5モルとされる。

PCT/JP2003/015464

②開環共重合体を得るには、開環重合工程において、特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させてもよいが、さらに、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を2つ以上含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。

以上のようにして得られる開環(共)重合体は、そのままでも用いられるが、これをさらに水素添加して得られた③水素添加 (共)重合体は、耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

<水素添加触媒>

15

20

25

水素添加反応は、通常の方法、すなわち開環重合体の溶液に 水素添加触媒を添加し、これに常圧 ~ 300 気圧、好ましくは $3\sim 200$ 気圧の水素ガスを $0\sim 200$ ℃、好ましくは $20\sim$ 180℃で作用させることによって行われる。

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が挙げられる。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/nーブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノ

クロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は、粉末でも粒状でもよい。

これらの水素添加触媒は、開環(共)重合体:水素添加触媒(重量比)が、 $1:1\times10^{-6}\sim1:2$ となる割合で使用するとされる。

- 10 このように、水素添加することにより得られる水素添加(共) 重合体は、優れた熱安定性を有するものとなり、成形加工時や 製品としての使用時の加熱によっても、その特性が劣化するこ とはない。ここに、水素添加率は、通常、50%以上、好まし く70%以上、さらに好ましくは90%以上である。
- 上記のようにして得られた開環(共)重合体には、公知の酸化防止剤、例えば2,6-ジーt-ブチルー4-メチルフェノール、2,2′-ジオキシー3,3′-ジーt-ブチルー5,5′-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス[メチレンー3ー(3,5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン;紫外線吸収剤、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することができる。また、加工性を向上させる目的で、滑剤などの添加剤を添加することもできる。
- 25 また、水素添加(共)重合体の水素添加率は、500MHz、 ¹H-NMRで測定した値が50%以上、好ましくは90%以

WO 2005/054911

20

上、さらに好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上である。水素添加率が高いほど、熱や光に対する安定性が優れたものとなり、本発明の波長板として使用した場合に長期にわたって安定した特性を得ることができる。

5 なお、本発明の環状オレフィン系樹脂として使用される水素添加(共)重合体は、該水素添加(共)重合体中に含まれるゲル含有量が5重量%以下であることが好ましく、さらに1重量%以下であることが特に好ましい。ゲル含量が5重量%を超えると、係る樹脂から得られるフィルムの平滑性に問題が生じたり、 10 延伸して位相差フィルムとした際に、位相差ムラや輝点を発生

) 延伸して位相差フィルムとした際に、位相差ムラや輝点を発生 するなどの光学的な欠陥の原因となったりすることがある。

また、本発明の環状オレフィン系樹脂として、④上記①または②の開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した(共)重合体も使用できる。

15 〈フリーデルクラフト反応による環化〉

①または②の開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化する方法は特に限定されるものではないが、特開昭 5 0-1 5 4 3 9 9 号公報に記載の酸性化合物を用いた公知の方法が採用できる。酸性化合物としては、具体的には、A 1 C 1 $_3$ 、B F $_3$ 、F e C $_1$ $_3$ 、A $_2$ O $_3$ 、H C $_1$ 、C H $_3$ C $_1$ C O O Hなどのルイス酸やブレンステッド酸などが用いられる。

環化された開環(共)重合体は、①または②の開環(共)重合体と同様に水素添加できる。

さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂として、⑤上記特定 25 単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体も使用で きる。

15

<不飽和二重結合含有化合物>

不飽和二重結合含有化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテンなど、好ましくは炭素数 2 ~ 1 2 、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 8 のオレフィン系化合物を挙げることができる。

特定単量体/不飽和二重結合含有化合物の好ましい使用範囲は、重量比で $90/10\sim40/60$ であり、さらに好ましくは $85/15\sim50/50$ である。

本発明において、⑤特定単量体と不飽和二重結合含有化合物 10 との飽和共重合体を得るには、通常の付加重合法を使用できる。 <付加重合触媒>

上記⑤飽和共重合体を合成するための触媒としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物およびバナジウム化合物から選ばれた少なくとも一種と、助触媒としての有機アルミニウム化合物とが用いられる。

ここで、チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタンなどを、またジルコニウム化合物としてはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどを挙げることができる。

20 さらに、バナジウム化合物としては、一般式VO(OR) _a X_b、またはV(OR) _c X_d

〔ただし、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子であって、0 \leq a \leq 3、0 \leq b \leq 3、2 \leq (a + b) \leq 3、0 \leq c \leq 4、0 \leq d \leq 4、3 \leq (c + d) \leq 4 である。〕

25 で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与付加 物が用いられる。

上記電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。

さらに、助触媒としての有機アルミニウム化合物としては、 少なくとも1つのアルミニウムー炭素結合あるいはアルミニウムー水素結合を有するものから選ばれた少なくとも一種が用い られる。

- 10 上記において、例えばバナジウム化合物を用いる場合におけるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の比率は、バナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A1/V)が2以上であり、好ましくは2~50、特に好ましくは3~20の範囲である。
- 15 付加重合に使用される重合反応用溶媒は、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。また、得られる⑤飽和共重合体の分子量の調節は、通常、水素を用いて行われる。

さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂として、⑥上記特定 20 単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジ エン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重 合体およびその水素添加(共)重合体も使用できる。

<ビニル系環状炭化水素系単量体>

ビニル系環状炭化水素系単量体としては、例えば、4-ビニ 25 ルシクロペンテン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロペ ンテンなどのビニルシクロペンテン系単量体、4-ビニルシク

ロペンタン、4-イソプロペニルシクロペンタンなどのビニル シクロペンタン系単量体などのビニル化5員環炭化水素系単量 体、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルシクロヘ キセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2 ーメチルー4ービニルシクロヘキセン、2ーメチルー4ーイソ 5 プロペニルシクロヘキセンなどのビニルシクロヘキセン系単量 体、4-ビニルシクロヘキサン、2-メチル-4-イソプロペ ニルシクロヘキサンなどのビニルシクロヘキサン系単量体、ス チレン、 α - メチルスチレン、2 - メチルスチレン、3 - メチ ルスチレン、4-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2 10 ービニルナフタレン、4-フェニルスチレン、p-メトキシス チレンなどのスチレン系単量体、d - テルペン、1 - テルペン、 ジテルペン、d-リモネン、1-リモネン、ジペンテンなどの テルペン系単量体、4-ビニルシクロヘプテン、4-イソプロ ペニルシクロヘプテンなどのビニルシクロヘプテン系単量体、 15 4-ビニルシクロヘプタン、4-イソプロペニルシクロヘプタ ンなどのビニルシクロヘプタン系単量体などが挙げられる。好 ましくは、スチレン、 $\alpha-$ メチルスチレンである。これらは、 1種単独で、または2種以上を併用することができる。

20 <シクロペンタジエン系単量体>

本発明の⑥付加型(共)重合体の単量体に使用されるシクロ ・ペンタジエン系単量体としては、例えばシクロペンタジエン、 1ーメチルシクロペンタジエン、2ーメチルシクロペンタジエン、2ーエチルシクロペンタジエン、5ーメチルシクロペンタ ジエン、5,5ーメチルシクロペンタジエン、ジシクロペンタ ジエンなどが挙げられる。これらのうち、好ましくはシクロペ WO 2005/054911 PCT/JP2003/015464

23

ンタジエン、ジシクロペンタジエンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

上記特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重合体は、上記⑤特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体と同様の付加重合法で得ることができる。また、上記付加型(共)重合体の水素添加(共)重合体は、上記③開環(共)重合体の水素添加(共)重合体と同様の水添法で得ることができる。

10 本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂の好ましい分子量は、固有粘度〔η〕 inh で 0.2~5 d 1 / g、さらに好ましくは 0.3~3 d 1 / g、特に好ましくは 0.4~1.5 d 1 / gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)は 8,0 0 0~300,000、さらに好ましくは 10,000~100,000、特に好ましくは 12,000~80,000であり、重量平均分子量(Mw)は 20,000~500,000、さらに好ましくは 30,000~350,000、特に好ましくは 40,000~250,000範囲のものが好適である。 固有粘度〔η〕 inhまたは重量平均分子量が上記範囲にあることによって、環状オレフィン系樹脂の成形加工性、耐熱性、耐

とによって、環状オレフィン系樹脂の成形加工性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性と、本発明の波長板として使用したときの位相差の安定性とのバランスが良好となる。

上記のごとく得られる開環重合体または水添物の23℃にお 25 ける飽和吸水率は、好ましくは0.05~2重量%、さらに好 ましくは0.1~1重量%の範囲にある。飽和吸水率がこの範 囲内であると、位相差が均一であり、得られる環状オレフィン 系樹脂フィルムとガラス基板などとの密着性が優れ、使用途中 で剥離などが発生せず、また、酸化防止剤などとの相溶性にも 優れ、多量に添加することも可能となる。なお、上記の飽和吸 水率はASTM D570に従い、23℃水中で1週間浸漬し て増加重量を測定することにより得られる値である。

飽和吸水率が 0. 05 重量 % 未満であると、ガラス基板や透明支持体との密着性が乏しくなり、剥離を生じやすくなり、一方、2 重量 % を超えると、環状オレフィン系樹脂フィルムが吸水により寸法変化を起こしやすくなる。

10

25

本発明おいては、光弾性係数(C_P)が $0\sim100$ (× 10^{-12} P a^{-1})であり、かつ応力光学係数(C_R)が1, $500\sim4$, 000(× 10^{-12} P a^{-1})であるような環状オレフィン系樹脂が好適に使用される。

 光弾性係数(C_P) および応力光学係数(C_R) については、種々の文献(Polymer Journal, Vol. 27, No. 9 p943-950(1995); 日本レオロジー学会誌 Vol. 19, No. 2, p93-97(1991); 「光弾性実験法」日刊工業新聞社,昭和50年第7版)に記載されており、前者がポリマーのガラス状態での応力による位相差の発生程度を表すのに対し、後者は流動状態での応力による位相差の発生程度を表す。

光弾性係数 (C_P) が大きいことは、ポリマーをガラス状態下で使用した場合に外的因子または自らの凍結した歪みから発生する応力などにおいて敏感に位相差を発生しやすくなってしまうことを表し、例えば本発明のように、積層した際の貼り合わせ時の残留歪みや、温度変化や湿度変化などにともなう材料

の収縮により発生する微小な応力によって不必要な位相差変化を発生しやすいことを意味する。このことから、できるだけ光弾性係数(C_p)は小さい程よい。

一方、応力光学係数(C_R)が大きいことは、環状オレフィン系樹脂フィルムに位相差の発現性を付与する際に少ない延伸倍率で所望の位相差を得られるようになったり、大きな位相差を付与しうる位相差フィルムを得やすくなったり、同じ位相差を所望の場合には応力光学係数(C_R)が小さいものと比べてフィルムを薄肉化できるという大きなメリットがある。

10 以上のような見地から、光弾性係数(C_P)は、好ましくは 0~100(×10⁻¹²Pa⁻¹)、さらに好ましくは0~80 (×10⁻¹²Pa⁻¹)、より好ましくは0~50(×10⁻¹²Pa⁻¹)、最 りましくは0~30(×10⁻¹²Pa⁻¹)、最 も好ましくは0~20(×10⁻¹²Pa⁻¹)である。光弾性係 数が100(×10⁻¹²Pa⁻¹)を超えた場合には、本発明で 用いられる積層位波長板においては、貼り合わせ時に発生する 応力、使用する際の環境変化などによって発生する位相差変化によって最適貼り合わせ光軸角度の許容誤差範囲からのずれが 発生してしまい、波長板として使用したときに透過光量が低下 してしまうため好ましくない。

また、応力光学係数(C_R)としては、好ましくは 1 , 50 $0 \sim 4$, 000 ($\times 10^{-12}$ Pa^{-1}) 、さらに好ましくは 1 , $700 \sim 4$, 000 ($\times 10^{-12}$ Pa^{-1}) 、特に好ましくは 2 , $000 \sim 4$, 000 ($\times 10^{-12}$ Pa^{-1}) のものが好適に使用される。応力光学係数(C_R)が 1 , 500 ($\times 10^{-12}$ Pa^{-1}) 未満では所望の位相差を発現させる際の延伸時に位相差ム

25

ラが発生しやすくなり、一方、4, 000 (×10 $^{-1}$ 2 Pa $^{-1}$) を超える場合には延伸時の延伸倍率コントロールがしにくくなる問題が発生することがある。

5

15

水蒸気透過度を本範囲とすることで、透明支持体と位相差フィルムとの貼り合わせに使用した粘着剤や接着剤の含有水分や波長板が使用される環境の湿度による特性変化を低減・回避することができることから好ましい。

本発明に使用される環状オレフィン系樹脂は、上記のような ①,②開環(共)重合体、③,④水素添加(共)重合体、⑤飽 和共重合体、または⑥付加型(共)重合体およびその水素添加 (共)重合体より構成されるが、これに公知の酸化防止剤、紫 外線吸収剤などを添加してさらに安定化することができる。ま た、加工性を向上させるために、滑剤などの従来の樹脂加工に おいて用いられる添加剤を添加することもできる。

20 本発明に使用される環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度 (Tg)としては、好ましくは110~350℃、さらに好ま しくは115~250℃、特に好ましくは120~200℃で ある。Tgが110℃未満の場合は、レーザー光源やその隣接 部品からの熱により、波長板としたときの特性変化が大きくな り好ましくない。一方、Tgが350℃を超えると、延伸加工 などでTg近辺まで加熱して加工する場合に樹脂が熱劣化する

15

20

25

可能性が高くなり好ましくない。

本発明の波長板に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムは、上記の環状オレフィン系樹脂を溶融成形法あるいは溶液流延法(溶剤キャスト法)などによりフィルムもしくはシートとすることで得ることができる。このうち、膜厚の均一性および表面平滑性が良好になる点から溶剤キャスト法が好ましい。

溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る 方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を適 用すればよいが、例えば、本発明の環状オレフィン系樹脂を溶 媒に溶解または分散させて適度の濃度の液にし、適当なキャリ ヤー上に注ぐかまたは塗布し、これを乾燥した後、キャリヤー から剥離させる方法が挙げられる。

以下に、溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法の諸条件を例示するが、本発明は係る諸条件に限定されるものではない。

環状オレフィン系樹脂を溶媒に溶解または分散させる際には、 該樹脂の濃度を、好ましくは 0.1~90重量%、さらに好ま しくは 1~50重量%、特に好ましくは 10~35重量%にす る。該樹脂の濃度を上記未満にすると、フィルムの厚みを確保 することが困難になる場合があり、また、溶媒蒸発にともなう 発泡などによりフィルムの表面平滑性が得にくくなるなどの問 題が生じる。一方、上記を超えた濃度にすると、溶液粘度が高 くなりすぎて得られる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚みの 均一性や表面平滑性に問題が生じることがあり好ましくない。

なお、室温での上記溶液の粘度は、通常は1~1,000,000mPa・s、好ましくは10~100,000mPa・

WO 2005/054911 PCT/JP2003/015464

s、さらに好ましくは $100\sim50$, 000mPa・s、特に好ましくは1, $000\sim40$, 000mPa・sとされる。

使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-5メトキシー2-プロパノールなどのセロソルブ系溶媒、ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチルー2-ペンタノンなどのケトン系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサンなどのシクロオレフィン系溶媒、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン含有溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、1-ペンタノール、1-ブタノールなどのアルコール系溶媒を挙げることができる。

また、上記以外でも、SP値(溶解度パラメーター)が、通常、 $10\sim30$ (MPa $^{1/2}$)、好ましくは $10\sim25$ (MPa $^{1/2}$)、さらに好ましくは $15\sim25$ (MPa $^{1/2}$)、特に好ましくは $15\sim20$ (MPa $^{1/2}$)の範囲の溶媒を使用することにより、表面均一性と光学特性の良好な環状オレフィン系20 樹脂フィルムを得ることができる。

上記溶媒は、単独でもしくは複数を混合して使用することが できる。

その場合には、混合系としたときのSP値の範囲を上記範囲内とすることが好ましい。このとき、混合系でのSP値の値は、重量比で予測することができ、例えば二種の混合ではそれぞれの重量分率をW1,W2、SP値をSP1,SP2とすると混

25

WO 2005/054911 PCT/JP2003/015464

29

合系のSP値は下記式:

10

15

20

25

 $SP値=W1 \cdot SP1+W2 \cdot SP2$ により計算した値として求めることができる。

環状オレフィン系樹脂フィルムを溶剤キャスト法により製造する方法としては、上記溶液をダイスやコーターを使用して金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレン(商品名;テフロン)ベルトなどの基材の上に塗布し、その後、溶剤を乾燥して基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙げられる。

また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、ディッピングなどで溶液を基材に塗布し、その後、溶剤を乾燥して基材よりフィルムを剥離することにより製造することもできる。なお、繰り返し塗布することで厚みや表面平滑性などを制御してもよい。

上記溶剤キャスト法の乾燥工程については、特に制限はなく一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法などで実施できるが、乾燥工程において溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程での温度あるいは風量を制御することが好ましい。

また、環状オレフィン系樹脂フィルム中の残留溶媒量は、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、特に好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.5重量%以下である。ここで、残留溶媒量が10重量%を超えると、実際に

15

使用したときに経時による寸法変化が大きくなることがあり好ましくない。また、残留溶媒によりTgが低くなり、耐熱性も低下することがあるため好ましくない。

なお、後述する延伸工程を好適に行うためには、上記残留溶媒量を上記範囲内で適宜調節する必要がある場合がある。具体的には、延伸配向時の位相差を安定して均一に発現させるために、残留溶媒量を好ましくは $10\sim0$. 1重量%、さらに好ましくは $5\sim0$. 1重量%、特に好ましくは $1\sim0$. 1重量%にすることがある。

10 溶媒を微量残留させることで、延伸加工が容易になる、あるいは位相差の制御が容易になる場合がある。

本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの厚さは、通常は0. $1\sim500\mu$ m、好ましくは0. $1\sim300\mu$ m、さらに好ましくは $1\sim250\mu$ mである。0. 1μ m未満の厚みの場合実質的にハンドリングが困難となる。一方、 500μ mを超える場合、ロール状に巻き取ることが困難になるとともに、レーザー光の高透過度を目的とする本発明の波長板としては、透過率が低下することがあるので好ましくない。

本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの厚み分布は、好ましくは平均値に対して±20%以内、さらに好ましくは±10%以内、特に好ましくは±5%以内、最も好ましくは±3%以内である。また、1cmあたりの厚みの変動は、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下、特に好ましくは1%以下、最も好ましくは0.5%以下であることが望ましい。かかる厚なりましくは0.5%以下であることが望ましい。かかる厚なりましてはでき、また、波長板とした時に収差特性が良好とないでき、また、波長板とした時に収差特性が良好とな

25

ることから好ましい。

本発明の波長板に使用される位相差フィルムには、上記方法によって得た環状オレフィン系樹脂フィルムを延伸加工したものが好適に使用される。具体的には、公知の一軸延伸法あるいは二軸延伸法により製造することができる。すなわち、テンター法による横一軸延伸法、ロール間圧縮延伸法、周遠の異なるロールを利用する縦一軸延伸法など、あるいは横一軸と縦一軸を組合わせた二軸延伸法、インフレーション法による延伸法などを用いることができる。

一軸延伸法の場合、延伸速度は、通常、1~5,000%/ 分であり、好ましくは50~1,000%/分であり、さらに 好ましくは100~1,000%/分であり、特に好ましくは 100~500%/分である。

二軸延伸法の場合、同時2方向に延伸を行う場合や一軸延伸
 15 後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する場合がある。これらの場合、2つの延伸軸の交わり角度は、通常は120~60度の範囲である。また、延伸速度は各延伸方向で同じであってもよく、異なっていてもよく、通常は1~5,000%/分であり、好ましくは50~1,000%/分であり、さらに
 20 好ましくは100~1,000%/分であり、特に好ましくは100~500%/分である。

延伸加工温度は、特に限定されるものではないが、本発明の 環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度 (Tg)を基準として、 好ましくは $Tg\pm30$ \mathbb{C} 、さらに好ましくは $Tg\pm10$ \mathbb{C} 、特 に好ましくはTg-5 \mathbb{C} \mathbb{C} の範囲である。上記範囲 内とすることで、位相差ムラの発生を抑えることが可能となり、

15

20

また、屈折率楕円体の制御が容易になることから好ましい。

延伸倍率は、所望する特性により決定されるため特に限定は されないが、好ましくは1.01~10倍、さらに好ましくは 1.1~5倍、特に好ましくは1.1~3倍である。延伸倍率 が10倍を超える場合、位相差の制御が困難になる場合がある。

延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、Tg-20 $^{\circ}$ 0 $^{\circ}$ 0 $^{\circ}$ 0 Tgの温度雰囲気下に好ましくは少なくとも 10秒以上、さらに好ましくは 30秒 $^{\circ}$ 60分、特に好ましくは 1分 $^{\circ}$ 60分静置されることが好ましい。これにより、位相差特性の経時変化が少なく安定した位相差フィルムが得られる。

また、本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの線膨張係数は、温度 $20\, \mathbb{C}$ から $10\, 0\, \mathbb{C}$ の範囲において好ましくは $1\times 1\, 0^{-4}$ ($1/\mathbb{C}$) 以下であり、さらに好ましくは $9\times 1\, 0^{-5}$ ($1/\mathbb{C}$) 以下であり、特に好ましくは $8\times 1\, 0^{-5}$ ($1/\mathbb{C}$) 以下であり、最も好ましくは $7\times 1\, 0^{-5}$ ($1/\mathbb{C}$) 以下である。また、延伸した場合には、延伸方向とそれに垂直方向の線膨張係数差が好ましくは $5\times 1\, 0^{-5}$ ($1/\mathbb{C}$) 以下であり、さらに好ましくは $3\times 1\, 0^{-5}$ ($1/\mathbb{C}$) 以下であり、さらに好ましくは $3\times 1\, 0^{-5}$ ($1/\mathbb{C}$) 以下であり、特に好ましくは $1\times 1\, 0^{-5}$ ($1/\mathbb{C}$) 以下である。線膨張係数を上記範囲内とすることで、本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムを積層して本発明の波長板としたときに、使用時の温度および湿度などの影響からなる応力変化が及ぼす位相差の変化が抑えられ、本発明の波長板として使用したときに長期の特性の安定が得ることができる。

25 上記のようにして延伸したフィルムは、延伸により分子が配向し透過光に位相差を与えるようになるが、この位相差は、延

伸前のフィルムの位相差値と延伸倍率、延伸温度、延伸配向後のフィルムの厚さにより制御することができる。ここで、位相差は複屈折光の屈折率差(\triangle n)と厚さ(d)の積(\triangle n d)で定義される。

5 延伸前のフィルムが一定の厚さの場合、延伸倍率が大きいフィルムほど位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望の位相差値の位相差フィルムを得ることができる。

本発明において使用される位相差フィルム (A)、(B) お 10 よび (C) は、下記式 (1) で定義される波長入 (n m) の光に 対して特定の位相差を与える。

[$(\lambda_s + \lambda_L)$ /2] - 200 $\leq \lambda \leq$ [$(\lambda_s + \lambda_L)$ /2] + 200式(1)

λs:最も短波長側の単色光の波長(nm)

15 λ,:最も長波長側の単色光の波長(nm)

ここで、式(1)において λ は、 $[(\lambda_s + \lambda_L)/2]$ に対して ± 200 nmの幅で定義されているが、係る幅は ± 100 nmであることが好ましく、さらに好ましくは ± 50 nmであり、特に好ましくは ± 20 nmである。 λ が係る幅の範囲から外れた場合、波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性、すなわち1/4波長板としての機能もしくは1/2波長板としての機能を充分に発現しないことがある。

本発明において使用される位相差フィルム (A) は、上記式 (1) で定義された波長λの光に対して (1+X) λの位相差 を与える位相差フィルムである [ここで、Xは0または1以上の整数である]。

係る位相差フィルム(A)において、Xの値は通常は $0 \sim 1$ 0、好ましくは $0 \sim 5$ 、さらに好ましくは $0 \sim 2$ 、最も好ましくは0である。Xの値が10を超える場合、位相差フィルムが得にくくなるとともに位相差バラツキが問題になることがある。

5 なお、位相差フィルム (A) を得るにあたって、複数の位相差 フィルムを、各位相差フィルムの光軸、例えば遅相軸を平行に 保って積層してもよい。

本発明において使用される位相差フィルム(B)は、上記式 (1)で定義された波長 λ の光に対して $(1/4+Y/2)\lambda$ の位相差を与える位相差フィルムである [ここで、Yは0または1以上の整数である]。

係る位相差フィルム(B)において、Yの値は通常は0~1 0、好ましくは0~5、さらに好ましくは0~2、最も好まし くは1である。Yの値が10を超える場合、位相差フィルムが 得にくくなるとともに位相差バラツキが問題になることがある。 なお、位相差フィルム(B)を得るにあたって、複数の位相差 フィルムを、各位相差フィルムの光軸、例えば遅相軸を平行に 保って積層してもよい。

本発明において使用される位相差フィルム(C)は、上記式 (1) で定義された波長 λ の光に対して(1/2+Z) λ の位相差を与える位相差フィルムである [ここで、Zは0または1以上の整数である]。

係る位相差フィルム(C)において、Zの値は通常は $0 \sim 1$ 0、好ましくは $0 \sim 5$ 、さらに好ましくは $0 \sim 2$ 、最も好まし 25 くは0または1である。Zの値が10を超える場合、位相差フィルムが得にくくなるとともに位相差バラツキが問題になるこ

10

25

とがある。なお、位相差フィルム(C)を得るにあたって、複数の位相差フィルムを、各位相差フィルムの光軸、例えば遅相軸を平行に保って積層してもよい。

本発明において、上記式(1)で定義された波長入の光で測定した位相差フィルム(A)の位相差値と位相差フィルム(B)もしくは位相差フィルム(C)の位相差値との差は、好ましくは1,000nm以下、さらに好ましくは500nm以下、特に好ましくは200nm以下である。係る範囲に入るように位相差フィルム(B)もしくは(C)の位相差値を設定することで、後述の貼り合わせ角度でのバラツキ許容幅が大きくなり生産性が向上するとともに、波長板としての特性が安定したものとなるので好ましい。

本発明において使用される位相差フィルム(A)、(B) および(C)は、位相差の波長依存性が小さいことが必要である。 すなわち、波長550nmの光における位相差(Re550)と波長800nmにおける位相差(Re800)の比(Re800/Re550)が、通常、0.90~1.05、好ましくは0.95~1.00であることが必要である。位相差の波長依存性が上記範囲外である場合、波長の異なる単色光に対して 同一の偏光特性、すなわち1/4波長板としての機能もしくは 1/2波長板としての機能を充分に発現しないことがある。

本発明において、位相差フィルム(A)と位相差フィルム(B) もしくは(C)と積層する際の光軸の交差角度は、使用するそれぞれの位相差フィルムの位相差値、位相差値の差および位相差の波長依存性によって適時調整される。

例えば、 λ (X=0)の位相差フィルム(A)と、3 λ /4

(Y=1)の位相差フィルム(B)を使用して波長の異なる2つの単色光に対して1/4波長板としての機能を有する波長板を得る場合には、位相差フィルム(A)の光軸と位相差フィルム(B)の光軸との交差角度は、好ましくは40~80度または90~130度、さらに好ましくは50~70度または100~120度である。また、位相差フィルム(A)の遅相軸との角度(偏光方位角)は、位相差フィルム(A)の光軸と位相差フィルム(B)の光軸との交差角度が40~80度の範囲にある場合、好ましくは0~50度または100~150度、さらに好ましくは10~40度または110~140度である。また、上記の交差角度が90~130度の場合には、好ましくは40~80度または130~170度、さらに好ましくは50~70度または140~160度である。

15 また、λ(X=0)の位相差フィルム(A)と、λ/2(Z=0)の位相差フィルム(C)を使用して波長の異なる2つの単色光に対して1/2波長板としての機能を有する波長板を得る場合には、位相差フィルム(A)の光軸と位相差フィルム(C)の光軸との交差角度は、好ましくは20~70度、さらに好ましくは40~60度、特に好ましくは50~60度であり、偏光方位角は好ましくは0~45度、さらに好ましくは5~30度、特に好ましくは10~20度である。

本発明における樹脂フィルムの積層方法としては、公知の(感 圧型)接着剤や粘着剤、UV硬化型接着剤などを利用して、

25 1) 1 枚の位相差フィルムをガラスや透明プラスチックなど の透明支持体の片面に接着固定し、位相差フィルムの光軸が所 望の角度となるように係る支持体を積層する方法、

- 2)上記透明支持体の両面に各1枚、光軸が所望の角度となるように位相差フィルムを接着固定する方法、あるいは、
 - 3) これらの組み合わせ
- 5 が挙げられる。

15

このうち、透明支持体の両面に各1枚位相差フィルムを接着 固定する方法が、得られる波長板の厚みを低減できるため好ま しい。

なお、本発明においては、透明支持体に接着固定された位相 10 差フィルムの上にガラスなどの透明基材を積層してもよく、ま た、位相差フィルムもしくはその上に積層された透明基材に反 射防止処理が施されていてもよい。

本発明において、透明支持体としては有機材料および/または無機材料からなるものが使用できるが、無機材料からなる場合が好ましく、透明性などの光学特性と波長板としての長期安定性の面からガラスが特に好ましい。一方、有機材料を使用する場合には、連続使用可能温度(1,000時間以上曝されても変形や着色が発生しない温度)が、通常、100℃以上、好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上であり、

20 水蒸気透過度が40℃、90%RHの条件下で、好ましくは20g/m²・24hr以下、さらに好ましくは10g/m²・24hr以下のものが45mに使用される。連続使用可能温度や水蒸気透過度が上記範囲外の場合、波長板として長期にわたり使用した時に、着色や25変形のために初期特性が変化して問題が生じることがあり好ましくない。また、有機材料を使用する場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によりまする場合には、熱や応力によります。

る変形をより防ぐために、厚みは好ましくは 0.5~5 mm、 さらに好ましくは 0.5~1 mm、特に好ましくは 0.7~1 mmである。厚みをこれよりも薄くすると水蒸気透過度が高く なりすぎたり、容易に変形したりすることがあり、一方、厚く しすぎると加工しにくくなるとともに光線透過率が低下するこ とから好ましくない。また、有機材料は実質的に位相差を持た ないものである。ここで位相差を持つと、透過する光線に影響 を与えることから好ましくない。

このような有機材料としては、熱硬化型エポキシ樹脂、ポリアリレート、特殊アクリル樹脂、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、環状オレフィン系樹脂などが挙げられる。

なお、上記透明支持体は、同一もしくは異種の透明材料を組み合わせて得られたもの、例えば、ガラス表面に蒸着、スパッタリングあるいはコーティングなどの方法で無機酸化物層や有機材料層を設けたものであってもよい。

15

20

また、透明支持体の屈折率と接着層との屈折率差は、好ましくは0.20以内、さらに好ましくは0.15以内、特に好ましくは0.10以内であり、また、透明支持体と本発明の樹脂フィルムとの屈折率差は、好ましくは0.20以内、さらに好ましくは0.15以内、特に好ましくは0.10以内、最も好ましくは0.05以内である。屈折率差を本範囲内とすることで、透過光の反射によるロスを最小限に抑えることができ好ましい。

25 本発明において、透明支持体の形状は特に限定されるものではなく、平板状であっても格子形状やプリズム形状など光学的

WO 2005/054911 PCT/JP2003/015464

な機能を有する形状であってもよい。また、厚さは、通常、0.01~5mm、好ましくは0.05~3mm、さらに好ましくは0.05~1mmである。0.01mm未満であると、剛性が不足するとともにハンドリング性に劣り、一方、5mmを超えると波長板としての大きさが大きくなり、光学系装置の小型化が難しくなる。

本発明において位相差フィルムを透明支持体に接着固定するための粘着剤や接着剤としては、光学用のものであれば公知のものが使用でき、具体的には天然ゴム系、合成ゴム系、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー系、ポリビニルエーテル系、アクリル系、変性ポリオレフィン系の粘着剤、およびこれらにイソシアナートなどの硬化剤を添加した硬化型粘接着剤、ポリウレタン系樹脂溶液とポリイソシアナート系樹脂溶液を混合するドライラミネート用接着剤、合成ゴム系接着剤、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤などが挙げられる。また、形態で分類するならば、溶剤型、水分散型、無溶剤型何れでもよく、硬化方法で分類するならば、2液混合熱硬化型、1液熱硬化型、溶媒乾燥型、紫外線などの放射線硬化型など、公知のものが挙げられる。これらの中で、アクリル系の紫外線硬化型の接着剤が好ましく、特に無溶剤型のものは位相差ムラが生じにくく好ましい。

10

15

20

本発明において、位相差フィルムまたは透明支持体の片面または両面に、反射防止膜を形成する方法としては、例えば、蒸着やスパッタにより金属酸化物の透明皮膜を設ける公知の方法が挙げられる。このようにして設けられる反射防止層は、係る金属酸化物の多層膜となっていることが、広い波長領域にわた

10

15

20

25

って低い反射率を得られるので好ましい。

また、フッ素系共重合体などの屈折率が樹脂フィルムもしくは透明基材よりも低い透明有機材料を有機溶媒に溶解し、その溶液をバーコーター、スピンコーターあるいはグラビアコーターなどを用いて、樹脂フィルムや透明基材の上に塗布し、加熱・乾燥(硬化)させることにより反射防止層を設ける方法も挙げられる。なお、この場合、係る反射防止層と樹脂フィルムもしくは透明基材との間に、樹脂フィルムもしくは透明基材よりも屈折率の高い透明材料層を設けておくと、反射率をより低減できる。

また、本発明の波長板の好ましい面内収差は、 $30 (m\lambda)$ 以内、さらに好ましくは $20 (m\lambda)$ 以内、特に好ましくは $10 (m\lambda)$ 以内、最も好ましくは $5 (m\lambda)$ 以内であり、波長板の面内収差を上記範囲内とすることで、良好なS/Nや許容されるジッター範囲となるために好ましい。ここで λ は単色光の波長である。

また、本発明の波長板中の異物数としては、可能な限り少ない方がよく、平均粒径10μm以上のものが、通常、10(個/mm²)以下、好ましくは5(個/mm²)以下、さらに好ましくは1(個/mm²)以下である。10μm以上の異物が波長板中に10(個/mm²)を超えた数だけ存在すると、ノイズ信号が多くなりS/N比が小さくなり好ましくない。ここで、波長板中の異物とは、レーザー光の透過を低下させるものやその異物の存在によりレーザー光の進行方向を大きく変えるものが含まれる。前者の例としては塵や埃、樹脂の焼けや金属粉末、鉱物などの粉末などが挙げられ、後者の例としては他樹脂のコ

ンタミや屈折率が異なる透明物質などが挙げられる。

なお、本発明の波長板は、ノイズの低減などの必要に応じて所望する波長以外の光の透過を遮断もしくは低下させるために、公知の着色剤などを用いた着色が施されたものであっても良い。 本発明の波長板を使用した光学情報記録・再生装置は、複数のレーザー光学系に対応することができるため、CD-ROM、CD-R、DVD-ROM、DVD-RAM、MOなどの各種方式に対応した設計をすることができる。すなわち、音声、画像あるいはコンピューター用プログラムなど情報の記録・再生 に関して、1台で再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可能型記録媒体のいずれにも適用できるように設計することができる。係る光学情報記録・再生装置はOA機器、音響記録・再生装置、画像記録・再生装置、コンピューター用データ記録・再生装置、ゲーム機などに用いることができる。

15

20

実施例

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量部および重量%である。また、実施例中の各種の測定は、次のとおりである。

固有粘度(〔η〕_{inh})

溶媒にクロロホルムまたはシクロヘキサンを使用し、0.5g/dlの重合体濃度で30Cの条件下、ウベローデ粘度計に 725 て測定した。

ゲル含有量

25 ℃の温度で、水素添加(共)重合体 50 g を 1% 濃度になるようにクロロホルムに溶解し、この溶液をあらかじめ重量を測定してある孔径 0.5μ mのメンブランフィルター(アドバンテック東洋株式会社製)を用いてろ過し、ろ過後のフィルターを乾燥後、その重量の増加量からゲル含有量を算出した。

水素化率

水素添加単独重合体の場合には、500MHz、「H-NMRを測定し、エステル基のメチル水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比、またはパラフィン系水素とオレフィン 系水素のそれぞれの吸収強度の比から水素化率を測定した。また、水素添加共重合体の場合には、重合後の共重合体の「H-NMR吸収と水素化後の水素添加共重合体のそれを比較して算出した。

ガラス転移温度

15 走査熱量計(DSC)により、チッ素雰囲気下において、10℃/分の昇温速度で測定した。

膜の厚み

キーエンス株式会社製、レーザーフォーカス変位計、LT-8010を用い、測定した。

20 位相差值

王子計測機器株式会社製、KOBRA-21ADHを用い、 波長480、550、590、630、750nmで測定し、 当該波長以外の部分については上記波長での位相差値を用いて コーシー(Cauchy)の分散式を用いて算出した。

25 <合成例1>

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ「4.4.

25

0. 1²・⁵、1^{7・10}] - 3 - ドデセン (特定単量体) 250部と、1-ヘキセン (分子量調節剤) 27部と、トルエン (開環重合反応用溶媒) 750部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を60℃に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合 触媒としてトリエチルアルミニウム (1.5モル/1) のトルエン溶液 0.62部と、tーブタノールおよびメタノールで変性した六塩化タングステン (tーブタノール:メタノール:タングステン=0.35モル:0.3モル:1モル)のトルエン溶液 (濃度0.05モル/1) 3.7部とを添加し、この系を80℃で3時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、得られた開環重合体について、30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度(〔η〕 inh) は0.62dl/gであった。

このようにして得られた開環重合体溶液 4,000 の部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、RuHC1(CO) $[P(C_6H_5)_3]_3$ 0. 48 部を添加し、水素ガス圧 100 k g/cm²、反応温度 165 Cの条件下で、3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。

得られた反応溶液(水素添加重合体溶液)を冷却した後、水 20 素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注い で凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体を得 た。これを樹脂Aとする。

このようにして得られた水素添加重合体について 1 H-NMRを用いて水素添加率を測定したところ99.9%であった。また、当該樹脂についてDSC法によりガラス転移温度(Tg)を測定したところ165℃であった。また、当該樹脂について、

GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)により、ポリスチレン 換算の数平均分子量(Mn) および重量平均分子量(Mw) を測定 したところ、数平均分子量(Mn) は42,000、重量平均分 子量(Mw) は180,000、分子量分布(Mw/Mn) は4.2 9であった。また、当該樹脂について、23℃における飽和吸 水率を測定したところ0.3%であった。また、SP値を測定 したところ、19(MPa^{1/2})であった。また、当該樹脂につい て、30℃のクロロホルム中で固有粘度($\{\eta\}_{inh}$)を測定したところ0.67dl/gであった。また、ゲル含有量は0.4% であった。

<合成例2>

特定単量体として8 - メチル- 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1 $^{2\cdot 5}$.1 $^{7\cdot 10}$] - 3 - ドデセン225 部とビシクロ[2.2.1] ヘプト- 2 - エン25 部とを使用し1 - ヘキセン(分子量調節剤)の添加量を43 部としたこと以外は、合成例1と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体〔以下樹脂 B という。〕の水素添加率は99.9%であった。

<合成例3>

15

20 特定単量体として8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン215 部と、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン35部とを使用し1-ヘキセン(分子量調節剤)の添加量を18部としたこと以外は、合成例1と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体〔以下樹脂Cという。〕の水素添加率は99.9%であった。

<フィルム製造例1>

合成例1で得られた樹脂Aをトルエンに30%濃度(室温での溶液粘度は30,000mPa・S)になるように溶解し、井上金属工業製INVEXラボコーターを用い、アクリル酸系で親水化(易接着)の表面処理した厚さ100 μ mのPETフィルム [東レ株式会社製、ルミラーU94] に、乾燥後のフィルム厚みが100 μ mになるように塗布し、これを50℃で一次乾燥の後、90℃で二次乾燥を行った。

PETフィルムより剥がした樹脂フィルムAを得た。得られたフ 10 ィルムの残留溶媒量は、0.5%であった。

このフィルムを次の方法により光弾性係数(C_P)および応力光学係数(C_R)を求めた。具体的には、光弾性係数(C_P)は短冊状のフィルムサンプルに室温(25 C)で数種類の一定荷重を加え、発生する位相差とそのときサンプルが受けた応力とから計算した。応力光学係数(C_R)については、フィルム状サンプルを用いてTg以上にて数種類の一定荷重をかけて数パーセント伸びた状態でゆっくりと冷やして室温まで戻した後に発生した位相差を測定してかけた応力とから計算した。結果は、それぞれ C_P =4($\times 10^{-12}$ pa $^{-1}$), C_R =1,750($\times 10^{-12}$ pa $^{-1}$)であった。

この樹脂フィルムAをテンター内で、Tg+5℃である170℃に加熱し、延伸速度400%/分、延伸倍率を3.0倍として延伸した後、110℃の雰囲気下で約1分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長720nmで720nmの位相差を持つ位相差フィルムA-1を得ることができた。

また、上記の延伸方法において延伸倍率を2.5倍とし、波長720nmで540nmの位相差を持つ位相差フィルムA-2を得ることができた。

また、上記の延伸方法において延伸倍率を1.4倍とし、波 長720nmで180nmの位相差を持つ位相差フィルムA-3を得ることができた。

また、上記の延伸方法において延伸倍率を1.8倍とし、波長720nmで360nmの位相差を持つ位相差フィルムA-4を得ることができた。

 10 ここで、位相差フィルムA-1、A-2、A-3ならびにA-4の波長550nmにおける位相差と波長800nmにおける位相差の比は、いずれも0.90~1.00の間であった。 樹脂フィルムAの特性値を表1に示した。

<フィルム製造例2>

15 合成例 2 で得られた樹脂 B を使用し、フィルム製造例 1 と同様にして樹脂フィルム B を得た。得られた樹脂フィルム B の残留溶媒量は、0. 5 %であり、光弾性係数(C_P)および応力光学係数(C_R)はそれぞれ C_P = 6 ($\times 10^{-12} pa^{-1}$), C_R = 2, 0 0 ($\times 10^{-12} pa^{-1}$) であった。また、樹脂フィルム B を用いて、延20 伸条件を延伸倍率 2. 0 倍、加熱温度 1 4 5 C としたこと以外は、フィルム製造例 1 と同様にして位相差フィルム B -1 を得た。この位相差フィルム B -1 の位相差は波長 7 2 0 n m であった。

また、延伸倍率を1.8倍にして、位相差が波長720nm 25 で540nmである位相差フィルムB-2を得ることができた。 ここで、位相差フィルムB-1ならびにB-2の波長550 nmにおける位相差と波長800nmにおける位相差の比は、いずれも0.90 \sim 1.00の間であった。

樹脂フィルムBの特性値を表1に示した。

<フィルム製造例3>

- 5 合成例 3 で得られた樹脂 C を使用し、フィルム製造例 1 と同様にして樹脂フィルム C を得た。この得られた樹脂フィルム C の残留溶媒量は、0. 5% であり、光弾性係数(C_P)および応力光学係数(C_R)はそれぞれ $C_P = 9$ ($\times 10^{-12}$ pa $^{-1}$), $C_R = 2$,3 50($\times 10^{-12}$ pa $^{-1}$)であった。
- また、樹脂フィルムCを用いて、延伸条件を延伸倍率1.7
 倍、加熱温度130℃とした以外は、フィルム製造例1と同様にして位相差フィルムC-1を得た。この位相差フィルムC-1の位相差は波長720nmで720nmであった。

また、延伸倍率を1.5倍にして、位相差が波長720nm 5 で540nmである位相差フィルムC-2を得ることができた。 ここで、位相差フィルムC-1ならびにC-2の波長550 nmにおける位相差と波長800nmにおける位相差の比は、 いずれも0.90~1.00の間であった。

樹脂フィルムCの特性値を表1に示した。

表 1

	Τg	C_P , C_R	厚み	残溶	全光線	590nmにお
	(℃)	$(\times 10^{-12} pa^{-1})$	(μm)	媒量	透過率	ける位相差
				(%)	(%)	(nm)
樹脂フィルムA	165	4 , 1,750	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムB	140	6 , 2,000	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムC	125	9, 2,350	100	0.5	93	6.8
ホ゜リカーホ゛ネートフィルム	155	150, 4,700	100	0.4	90	25.5

<実施例1>

上記位相差フィルムA-1およびA-2各1枚を、屈折率1.

- 5 5 2、厚さ 0 . 2 m m のガラス板 (B K 7 光学ガラス)の両面に、各々の光軸(貼合角)が 1 1 5 度になるように、厚さ 1 0 μ m の アクリル系接着剤を用いて積層し、波長板 A − 1 を得た。この波長板 A − 1 に波長 6 5 0 n m のレーザー光からなる直線偏光ならびに波長 7 8 5 n m のレーザー光からなる直線偏光を、波長板 A − 1 に接着された位相差フィルム A − 1 の光軸に対して 6 5 度の傾き (偏光方位角)でそれぞれ垂直入射したところ、出射光はいずれも楕円率 0 . 9 8 以上であり、ほぼ完全な円偏光となった。
- なお、波長板A-1中の10μm以上の異物数を、光学偏光 15 顕微鏡 (株式会社ニコン製, OPTIPHOT2-POL, 対物レンズ: 20 倍 接眼レンズ: 10倍)を用い、透過光により観察した結果、 10個/mm²以下であることを確認した。

<実施例2>

上記位相差フィルムA-1およびA-3を用い、貼合角を 5 20 2 度とした以外は実施例 1 と同様にして波長板A-2を得た。 この波長板A-2に、偏光方位角 8 度で波長 6 5 0 n m のレー ザー光からなる直線偏光ならびに波長785nmのレーザー光からなる直線偏光を入射させたところ、それぞれの出射光はいずれも楕円率0.98以上のほぼ完全な円偏光となった。

なお、実施例 1 と同様の方法で、波長板 A-2 中の 1 0 μ m 以上の異物が 1 0 個 ℓ m m ℓ 以下であることを確認した。

<実施例3>

上記位相差フィルムB-1およびB-2を用いた以外は、実施例1と同様にして波長板Bを得た。この波長板Bに実施例1と同様にして波長650nmのレーザー光からなる直線偏光な60に波長785nmのレーザー光からなる直線偏光を入射させたところ、それぞれの出射光はいずれも楕円率0.98以上のほぼ完全な円偏光となった。

なお、実施例1と同様の方法で、波長板B中の $10\mu m$ 以上の異物が $10個/mm^2$ 以下であることを確認した。

15 〈実施例 4 〉

20

上記位相差フィルムC-1およびC-2を用いた以外は、実施例1と同様にして波長板Cを得た。この波長板Cに実施例1と同様にして波長650nmのレーザー光からなる直線偏光ならびに波長785nmのレーザー光からなる直線偏光を入射させたところ、それぞれの出射光はいずれも楕円率0.98以上のほぼ完全な円偏光となった。

なお、実施例1と同様の方法で、波長板C中の 10μ m以上の異物が10個/mm 2 以下であることを確認した。

<実施例5>

25 波長板A-1、A-2、B、Cを、温度90℃、湿度90%RHの環境下に3,000時間放置し、その後出射光の変化を

5 〈比較例1〉

上記位相差フィルムA-1、B-1、C-1のそれぞれに上記レーザー光を入射させたところ、いずれの出射光も楕円率が0.5以下であり、円偏光にはほど遠いものであった。

<比較例2>

10 出光石油化学株式会社製ポリカーボネートA2700を原料とし、溶媒を塩化メチレンとした以外は、フィルム製造例1と同様にして、ポリカーボネートフィルムを得た。このフィルムの特性を表1に示した。さらに、このフィルムをテンター内で、Tg+5℃である160℃に加熱し、延伸速度400%/分で15 1.4倍に延伸した後、110℃の雰囲気下で約1分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、波長720nmで720nmの位相差を持つポリカーボネート製位相差フィルムD−1を得ることができた。また、延伸倍率を1.3倍にして同様に540nmの位相差フィルム

ここで、位相差フィルムD-1ならびにD-2の波長550 nmにおける位相差と波長800nmにおける位相差の比は、 いずれも0.89であった。

この波長板D-1を使用して実施例1と同様にして両レーザ

15

20

ーを透過させたところ、出射光の楕円率はそれぞれ0.94であり、理想の円偏光(楕円率=1)から若干ずれていた。さらに実施例5と同様にして耐久性を評価したところ、初期特性に対して最大20%変化してしまい耐久性に問題があることが分かった。

<実施例6>

上記位相差フィルムA-1およびA-4を用い、貼合角を58度にした以外は、実施例1と同様にして波長板A-3を得た。この波長板A-3に波長650nmのレーザー光からなる直線 10 偏光ならびに波長785nmのレーザー光からなる直線偏光を 偏光方位角14度でそれぞれ垂直入射させたところ、出射光は いずれも楕円率0.05以下のほぼ完全な直線偏光となり、また出射偏光角度も89~91度と良好に変換することができた。

なお、実施例 1 と同様の方法で、波長板 A - 3 中の 1 0 μ m 以上の異物が 1 0 個 ℓ m m ℓ 以下であることを確認した。

<実施例7>

波長板A-3を、実施例 5 と同様に、温度 9 0 \mathbb{C} 、湿度 9 0 % R H の環境下に 3 , 0 0 の時間放置し、その後出射光の変化を調べた。結果は、 3 , 0 0 の時間後でも初期特性に対して変化率はいずれも 0 . 5 %以内であり、特性の安定性が優れていることが分かった。

<比較例3>

比較例2において、延伸倍率を1.2倍にした他は同様にして延伸し、波長720nmで360nmの位相差を持つポリカーボネート製位相差フィルムD-3を得ることができた。

ここで、位相差フィルムD-3の波長550nmにおける位

相差と波長800nmにおける位相差の比は、0.89であった。

そして、位相差フィルムD-1およびD-3を使用した以外は、実施例6と同様にして波長板D-2を得た。

5 この波長板D-2を使用して実施例6と同様にして両レーザーを透過させたところ、出射光の楕円率は最小でも0.15であり直線偏光から大きくずれていた。また、出射偏光角度は82度となり理想値である90度から大きくずれていた。さらに実施例7と同様にして耐久性を評価したところ、初期特性に対して最大16%変化してしまい耐久性に問題があることが分かった。

産業上の利用可能性

本発明の波長板は、特定の位相差を与える位相差フィルムを 複数枚組み合わせることにより得られる、波長の異なる単色光 15 に対して同一の偏光特性を有する波長板である。さらに、環状 オレフィン系樹脂を含む材料からなる位相差フィルムを当該位 相差フィルムとして使用することにより、優れた耐久性を有す る波長板を得ることができる。本発明の波長板を使用した光学 情報記録・再生装置は、前述音声、画像などの情報の記録に関 20 して、再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可 能型記録媒体のいずれにも適用でき、CD-ROM、CD-R、 書き換え可能DVDなどの記録装置およびそれらを用いたOA 機器、CDなどの音響再生装置、DVDなどの画像再生装置お 25 よびそれらを用いたAV機器、ゲーム機などに用いることがで きる。

請求の範囲

- 1. 波長の異なる単色光に対して同一の偏光特性を有する波長板であって、下記式(1)により定義された波長 λ (nm)の光に対して(1+X) λ の位相差を与える位相差フィルム(A)を必須とし、これに(1/4+Y/2) λ の位相差を与える位相差フィルム(B)もしくは(1/2+Z) λ の位相差を与える位相差フィルム(A)の光軸と交差するように積層してなる[ここで、X、Yおよび
- 10 Zはそれぞれ独立に 0 または 1 以上の整数である] ことを特徴 とする波長板。

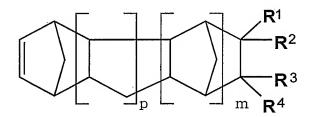
λ_s:最も短波長側の単色光の波長 (nm)

- 2. 位相差フィルムが透明支持体に接着されている請求の範囲第1項に記載の波長板。
- 3. 位相差フィルムが環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる請求の範囲第1項または第2項に記載の波長板。
- 20 4. 波長550nmの光における位相差(Re550)と、 波長800nmにおける位相差(Re800)の比(Re80 0/Re550)が0.90~1.05である位相差フィルム を使用する請求の範囲第1項~第3項いずれかに記載の波長板。 5. 環状オレフィン系樹脂が、①下記一般式(1)で表され
- 25 る特定単量体の開環重合体、②下記一般式(1)で表される特 定単量体と共重合性単量体との開環共重合体、③上記①または

②の開環(共)重合体の水素添加(共)重合体、④上記①または②の開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した(共)重合体、⑤下記一般式(1)で表される特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体、ならびに⑥下記一般式(1)で表される特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重合体およびその水素添加(共)重合体、の群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1~第4項いずれかに記載の波長板。

10 一般式(1)

15



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 $1 \sim 30$ の炭化水素基、またはその他の 1 価の有機基であり、それぞれ同一または異なっていてもよい。 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成しても良く、 R^1 または R^2 と R^3 または R^4 とは互いに結合して、単環または多環構造を形成してもよい。mは 0 または正の整数であり、1 は 1 のまたは正の整数である。1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/15464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, B32B7/02, C08L45:00				
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both n	ational classification and IPC		
B. FIELD	S SEARCHED			
Minimum d Int.	locumentation searched (classification system followed C1 ⁷ G02B5/30, C08F8/04, C08J5	by classification symbols) /18, B32B7/02, C08L45:0	0	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to th	e extent that such documents are included	in the fields searched	
Jits	uyo Shinan Koho 1922-1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koh	io 1994–2004	
Electronic d	lata base consulted during the international search (nan	ne of data base and, where practicable, sea	rch terms used)	
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap	opropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Х	WO 02/088783 A1 (JSR CORP.), 07 November, 2002 (07.11.02) Full text & JP 2003-14901 A		1-5	
А	JP 2000-314885 A (Sumitomo C 14 November, 2000 (14.11.00) Full text (Family: none)		. 1–5	
Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other		T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such		
	ent published prior to the international filing date but later e priority date claimed	combination being obvious to a persor "&" document member of the same patent		
Date of the actual completion of the international search 05 March, 2004 (05.03.04)		Date of mailing of the international search report 23 March, 2004 (23.03.04)		
	ailing address of the ISA/ nese Patent Office	Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, B32B7/02, C08L45:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1 G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, B32B7/02, C08L45:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2004年

日本国登録実用新案公報

1994-2004年

日本国実用新案登録公報

1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献	C. 関連	すると	と認め!	られる文献
-----------------	-------	-----	------	-------

	りたらったのとは、	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/088783 A1 (JSR CORPORATION) 2002. 11. 07, 全文 & JP 2003-14901 A	1 – 5
A	JP 2000-314885 A (住友化学工業株式会社) 2000.11.14,全文 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 ・ 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05.03.2004 国際調査報告の発送日 23.3.2004 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 山村 浩 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3207